

沸石的载铁改性及除氟性能分析

张小凤, 王慧玲, 徐 微, 李学德*

(安徽农业大学资源与环境学院, 合肥 230036)

摘 要: 以天然沸石为基质材料, 采用硫酸、氢氧化钠和氯化铁对其改性, 对模拟含氟水进行静态吸附试验, 研究改性沸石对水中氟离子的吸附性能, 探讨并提出了最佳改性条件。对沸石进行比表面积和孔径分布测定, 并利用 X 射线荧光分析沸石改性前后的元素组成及含量变化。结果表明采用氯化铁单独改性效果最好。吸附速率可用拟二级动力学方程描述。氯化铁改性沸石对 F⁻ 的吸附符合 Langmuir 吸附等温模式, 饱和吸附量为 0.087 mg·g⁻¹, 较未改性沸石有很大提高, 吸附平衡常数为 0.28 L·mg⁻¹。改性后沸石的比表面积减小, Fe 元素含量增加, Ca²⁺、Mg²⁺ 等离子的含量降低, 说明氯化铁改性沸石除氟主要基于化学吸附与复杂的离子交换作用。

关键词: 高氟饮用水; 沸石改性; 吸附; 除氟

中图分类号: X523

文献标识码: A

文章编号: 1672-352X (2014)04-0662-07

Modification and fluoride-adsorption capacity of natural zeolite with Fe³⁺

ZHANG Xiaofeng, WANG Huiling, XU Wei, LI Xuede

(School of Resource and Environment, Anhui Agricultural University, Hefei 230036)

Abstract: Natural zeolite was modified with sulfuric acid, sodium hydroxide, and ferric chloride solution, respectively. Defluorination ability of modified zeolite was studied through adsorption experiments. The optimal condition for modification of the natural zeolite was determined. The specific surface area and pore size distribution of the zeolite before and after modification were compared. The composition and content of elements in the natural zeolite and ferric chloride modified zeolite were determined using XRF. The results showed that ferric chloride was the best for fluoride removal from the natural zeolite. The fluoride adsorption rate of ferric chloride from the zeolite can be expressed with pseudo-second-order kinetics. The equilibrium adsorption data fitted well to Langmuir adsorption isotherm with the maximum fluoride adsorption capacity of 0.087 mg·g⁻¹, which was greatly improved compared to the unmodified zeolite. The equilibrium constant was 0.28 L·mg⁻¹. The specific surface area of the modified zeolite decreased and the content of Fe element increased, while Ca²⁺, Mg²⁺ content reduced, indicating that the mechanism of fluorine removal is mainly resulted from chemical adsorption and complicated ion exchange.

Key words: high-fluoride drinking water; modification of zeolite; adsorption; defluoridation

氟是人体必需的一种微量元素, 但是长期饮用高氟水, 轻者使牙齿产生斑釉, 形成氟斑牙, 重者会影响骨骼发育, 导致氟骨病, 使人丧失劳动能力^[1-2]。我国规定生活饮用水中氟适宜的含量为 0.5~1.0 mg·L⁻¹^[3], 超过该标准则需进行除氟处理。目前, 除氟方法采用较多的有吸附法、离子交换法、化学沉淀法、混凝法、电渗析法、反渗透法和膜交换法等^[4-6]。这些方法各有特点, 其中吸附法由于成

本较低, 操作简便, 且除氟效果较好, 应用最广泛。吸附法中最关键的是吸附剂的选择。常用的吸附剂主要有沸石^[7]、粉煤灰^[8]、活性氧化铝^[9]、骨炭^[10]、羟基磷灰石^[11]等, 但它们的吸附容量都不大。沸石作为吸附剂具有原料便宜、除氟容量稳定、再生容易、寿命长和出水水质好等特点^[12], 但天然沸石孔道被许多杂质所阻塞, 吸附性能受到限制^[13], 对沸石进行改性处理则可提高其吸附除氟能力。

收稿日期: 2013-10-14

基金项目: 国家 863 课题 (2012AA062027) 资助。

作者简介: 张小凤, 硕士研究生。E-mail: xiaofengzxf12345@163.com

* 通信作者: 李学德, 博士, 教授。E-mail: xuedel@ahau.edu.cn

作者采用硫酸、氢氧化钠和氯化铁对沸石改性,对模拟含氟废水进行静态吸附试验,研究沸石的最佳改性条件及其对水中氟离子的吸附性能,初步探讨了改性沸石除氟的作用机制。

1 材料与方 法

1.1 材料

试验所用沸石购自河南巩义市,其颜色为暗红。将不同粒径的沸石过 10~14 目筛,用去离子水反复冲洗至无明显浊度,置于 105 °C 烘箱中烘干备用。

1.2 药品与试剂

氟化钠,硝酸钠,二水合柠檬酸钠,三氯化铁,硫酸,氢氧化钠等均为分析纯。

1.3 仪器设备

电热鼓风干燥箱 (DHG-9140A 型,上海一恒科技有限公司); pH 计 (FE20 型,梅特勒); 磁力加热搅拌器 (78-1 型,国华电器有限公司); 数显水浴恒温振荡器 (WHY-2 型,江苏金坛市金城国胜试验仪器厂); 电子天平 (AL104 型,梅特勒); 磁力加热搅拌器 (78-1 型,国华电器有限公司), 全自动比表面积和孔隙分析仪 (Tristar II 3020 M 型,美国 Micromeritics), X 射线荧光光谱仪 (XRF-1800 型,日本岛津公司)。

1.4 实验方法

1.4.1 天然沸石的改性处理 将天然沸石分别用一定体积浓度的硫酸、摩尔浓度的氢氧化钠、质量浓度的氯化铁溶液室温浸泡一定时间后洗净,并在 110 °C 烘干得到单一改性沸石。然后选择酸碱 2 种改性方法中效果较好的方法,经其先改性后再用一定浓度氯化铁浸泡进行复合改性。

1.4.2 水中氟离子浓度的测定方法 水样中的氟离子浓度用氟离子选择性电极法测定^[14]。

1.4.3 静态吸附试验 取 5.0 g 未改性和改性后的沸石于锥形瓶中,加入 2 mg·L⁻¹ 含氟模拟水样 150.0 mL,在 25 °C 下 200 r·min⁻¹ 振荡 5 h,吸附平衡后,静置 20 min。移取其中 10 mL 上清液于 50 mL 容量瓶中,加入 10.00 mL 的 TISAB 溶液,定容,用氟离子选择电极法测定氟离子浓度,根据吸附前后氟离子的浓度差计算氟的吸附量。

1.4.4 比表面积、孔容、孔径及元素组成测定方法 吸附剂的 BET 比表面积和孔径分布利用 Tristar II 3020 M 全自动比表面积和孔隙分析仪,通过液氮温度下的氮吸附-脱附方法测定。

对天然沸石与改性沸石改性前后主要元素组成利用 XRF-1800X 射线荧光光谱仪进行分析。

2 结果与分析

2.1 沸石改性方法的选择

将 10~14 目的沸石以 1:5 的固液比投加到不同浓度的硫酸、氢氧化钠、氯化铁溶液中,室温浸泡 2 h,用去离子水冲洗至中性,110 °C 烘干;通过吸附实验,比较硫酸、氢氧化钠、氯化铁改性的沸石对 F 的吸附效果,结果分别见图 1、图 2 和图 3。

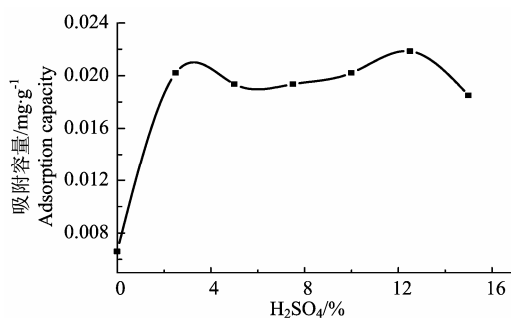


图 1 硫酸浓度对改性沸石除氟效果的影响

Figure 1 Effect of sulfuric acid concentrations on fluoride removal for modified zeolite

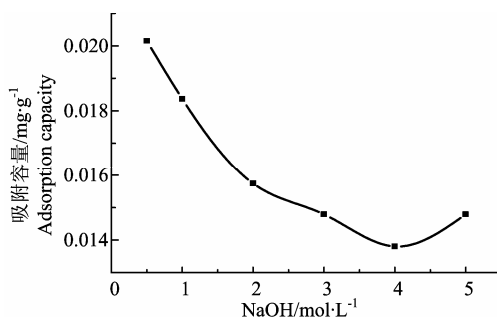


图 2 氢氧化钠浓度对改性沸石除氟效果的影响

Figure 2 Effect of sodium hydroxide concentrations on fluoride removal for modified zeolite

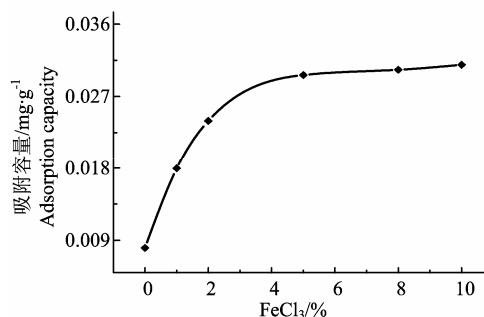


图 3 氯化铁浓度对改性沸石除氟效果的影响

Figure 3 Effect of ferric chloride concentrations on fluoride removal for modified zeolite

由图 1、图 2 和图 3 可知,硫酸、氯化铁改性的沸石的除氟效果要略好于 NaOH 改性的沸石。因此对硫酸和氯化铁改性的主要影响因素作正交试验,以确定其最佳改性条件。

表 1 因素与水平
Table 1 Factors and levels

水平 Level	因素 Factor		
	浸泡浓度/% (A)	浸泡时间/h (B)	固液比/g·mL ⁻¹ (C)
	Soak concentration	Soak time	Solid-to-liquid ratio
1	7.5	12	1:10
2	10	24	1:15
3	12.5	48	1:40

2.2 沸石最佳改性条件的确定

2.2.1 硫酸改性正交试验 通过正交试验筛选硫酸最佳改性条件, 探讨最主要的影响因子。考查硫酸浸泡浓度、浸泡时间、浸泡固液比对沸石改性除氟

效果的影响, 每个因素取 3 个水平, 见表 1 和表 2。

各因素的极差 R 值大小关系即其主次关系。由表 2 可知, 硫酸改性沸石影响因素主次顺序依次为浸泡时间(h)、固液比 (g/mL)、浸泡浓度(%)。由各因素水平值的均值可知最佳的水平条件为: 浸泡质量浓度 7.5%、浸泡固液比 1:15, 浸泡时间 12 h。

2.2.2 氯化铁改性正交试验 氯化铁改性条件正交试验设计及结果见表 3 和表 4。

由表 4 可知, 氯化铁改性沸石影响因素主次顺序依次为浸泡浓度(%)、浸泡时间(h)、固液比(g/mL)。由各因素水平值的均值可知最佳的水平条件为: 浸泡质量浓度 10%、浸泡固液比 1:1, 浸泡时间 24 h。

表 2 正交试验数据
Table 2 Data of the orthogonal experiment

序号 Serial number	浸泡浓度 (A) /%	浸泡时间 (B) /h	固液比 (C) /g·mL ⁻¹	平衡吸附量 (q) /mg·g ⁻¹
	Soak concentration	Soak time	Ratio of solid to liquid	Equilibrium absorption capacity
1	1	1	1	0.01843
2	1	2	2	0.02022
3	1	3	3	0.01656
4	2	2	1	0.01461
5	2	3	2	0.01461
6	2	1	3	0.01934
7	3	3	1	0.01043
8	3	1	2	0.02022
9	3	2	3	0.01461
K_1	0.05521	0.05799	0.04347	
K_2	0.04856	0.04944	0.05505	
K_3	0.04526	0.04160	0.05051	
k_1	0.01840	0.01933	0.01449	
k_2	0.01619	0.01648	0.01835	
k_3	0.01509	0.01387	0.01684	
R	0.00331	0.00546	0.00386	

表 3 因素与水平
Table 3 Factors and levels

水平 Level	因素 Factor		
	浸泡浓度 (A)/% Soak concentration	固液比 (B)/g·mL ⁻¹ Solid-to-liquid ratio	浸泡时间 (C) /h Soak time
1	5	2:1	10
2	8	1:1	12
3	10	1:5	24

对硫酸与氯化铁复合改性进行 6 因素 3 水平正交试验, 各因素的极差的主次关系为: 硫酸浸泡浓度、氯化铁浸泡浓度、氯化铁浸泡固液比, 氯化铁浸泡时间、硫酸浸泡时间和硫酸固液比。最佳的条件: 硫酸浓度 7.5%, 时间 48 h, 固液比 1:40, 氯化铁浓度 8%, 12 h, 2:1。由于硫酸浸泡时间与固液比影响较小, 为了经济可行性选择硫酸浸泡时间

为 24 h, 固液比为 1:15。取等量经 7.5% 硫酸以 1:15 的固液比浸泡 24 h 后, 洗净并在 110 °C 下烘干, 再用 8% 氯化铁以 2:1 固液比浸泡 12 h, 然后进行吸附试验, 考察除氟效果。

2.2.3 改性前后沸石的除氟效果比较 在硫酸、氯化铁最佳改性条件下的沸石除氟试验结果如表 5。

表 4 正交试验数据
Table 4 Data of the orthogonal experiment

序号 No.	浸泡浓度 (A)/%	固液比 (B)/g·mL ⁻¹	浸泡时间 (C) /h	平衡吸附量 (q) /mg·g ⁻¹ Equilibrium adsorption capacity
1	1	1	1	0.02731
2	1	2	2	0.02435
3	1	3	3	0.02195
4	2	2	1	0.02512
5	2	3	2	0.02586
6	2	1	3	0.02801
7	3	3	1	0.02870
8	3	1	2	0.02660
9	3	2	3	0.03534
K_1	0.07361	0.08192	0.08113	
K_2	0.07899	0.08481	0.07681	
K_3	0.09064	0.07652	0.08530	
k_1	0.02454	0.02731	0.02704	
k_2	0.02633	0.02827	0.02560	
k_3	0.03021	0.02550	0.02843	
R	0.005670	0.002770	0.002830	

表 5 不同沸石的除氟效果
Table 5 Fluoride removal effect using different zeolites

沸石种类 Zeolite type	吸附前水中氟浓度/mg·L ⁻¹ Fluorine concentration before adsorption	吸附后水中氟浓度/mg·L ⁻¹ Fluorine concentration after adsorption	吸附容量/mg·g ⁻¹ Adsorption capacity
天然沸石 Natural zeolite	2	1.739	0.00783
H ₂ SO ₄ 改性沸石 H ₂ SO ₄ modified zeolite	2	1.389	0.01830
FeCl ₃ 改性沸石 FeCl ₃ modified zeolite	2	0.798	0.03610
H ₂ SO ₄ -FeCl ₃ 改性沸石 H ₂ SO ₄ -FeCl ₃ modified zeolite	2	1.269	0.02190

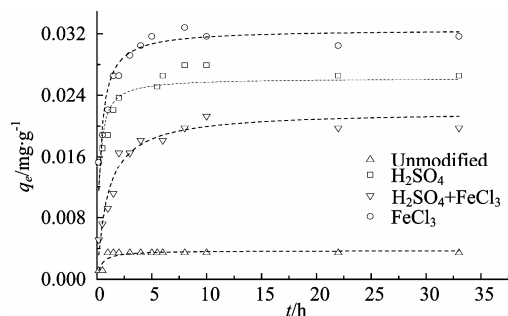


图 4 改性沸石处理 2 mg·L⁻¹ 含氟水溶液的吸附动力学
Figure 4 Adsorption kinetics of different zeolites for 2 mg·L⁻¹ fluoride solution

由表 5 可知, 硫酸与氯化铁组合改性沸石的除氟效果优于硫酸单独改性沸石, 却差于氯化铁单独改性沸石的效果, 氯化铁单独改性使沸石的吸附容量提高了 3.61 倍, 使 2 mg·L⁻¹ 的含氟水经过 5 h 的吸附后浓度下降到 0.798 mg·L⁻¹ (即小于 1 mg·L⁻¹)。

2.2.4 吸附动力学特征 为了确定吸附达到平衡所

需要的时间, 取初始浓度分别为 2 和 5 mg·L⁻¹ 的含氟水进行吸附动力学实验。采用拟一级动力学模型 (Pseudo-first-order model) 和拟二级动力学模型 (Pseudo-second-order model) 来描述和分析吸附的动力学过程^[17-18]。

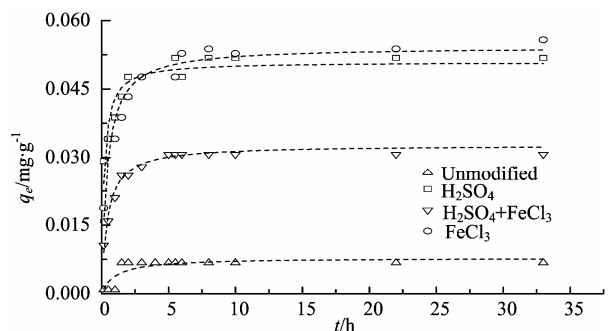


图 5 改性沸石处理 5 mg·L⁻¹ 含氟水溶液吸附动力学曲线
Figure 5 Adsorption kinetics of different zeolites for 5 mg·L⁻¹ fluoride solution

拟一级动力学模型方程为^[17]:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (1)$$

式(1)中: q_t 为 t 时吸附量($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$), q_e 为平衡时吸附量($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$), t 为吸附时间(min), k_1 为一级吸附速率常数(min^{-1})。

拟二级动力学模型方程为^[18]:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (2)$$

式(2)中: q_t 为 t 时吸附量($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$), q_e 为平衡时吸附量($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$), t 为吸附时间(min), k_2 为二级吸附速率常数($\text{g}\cdot(\text{mg}\cdot\text{min})^{-1}$)。

图4和图5为分别为天然沸石以及硫酸、氯化铁、硫酸与氯化铁复合改性沸石处理2和5 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$

的含氟水溶液的吸附动力学曲线:

由图4和图5可知, 吸附初期, 氟离子的浓度下降很快, 随着时间的延长, 氟离子浓度下降减缓, 3种改性沸石对含氟水溶液中氟的吸附在5 h左右即达到平衡。同时发现, 在本试验的初始氟离子浓度范围内, 初始浓度对吸附平衡时间的影响较小。因此, 后续吸附平衡实验均选择恒温振荡5 h。分别利用拟一级、拟二级动力学方程对动力学数据进行拟合。由于天然沸石的吸附容量很低且很快就吸附饱和, 故未对其进行拟合, 对3种改性沸石进行拟合得到的模型参数见表6。通过各模型拟合的 R^2 值可见, 此吸附体系符合拟二级吸附动力学方程。

表6 改性沸石的吸附动力学参数

Table 6 Adsorption kinetic parameters of modified zeolites

沸石种类 Zeolite type	C_0 $/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	拟一级动力学参数 Pseudo first-order kinetic parameter			拟二级动力学参数 Pseudo second-order kinetic parameter		
		$q_{e,cal}/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	k_1/min^{-1}	R^2	$q_{e,cal}/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	$k_2/\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$	R^2
H_2SO_4 改性沸石	2	0.031	0.056	0.5431	0.028	46.13	0.9938
H_2SO_4 modified zeolite	5	0.052	0.130	0.6580	0.052	54.20	0.9984
FeCl_3 改性沸石	2	0.032	0.058	0.2094	0.032	81.02	0.9966
FeCl_3 modified zeolite	5	0.056	0.120	0.8214	0.056	19.64	0.9944
$\text{H}_2\text{SO}_4\text{-FeCl}_3$ 复合改性沸石	2	0.022	0.071	0.5633	0.021	43.02	0.9948
$\text{H}_2\text{SO}_4\text{-FeCl}_3$ modified zeolite	5	0.036	0.025	0.5300	0.032	86.67	0.9981

2.2.5 吸附等温线 未改性的天然沸石的吸附容量特别低, 因此, 未对其吸附等温线进行拟合。分别取最佳条件下硫酸、氯化铁、硫酸与氯化铁复合改性的天然沸石对2、4、6、8、10、15和20 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 含氟水溶液进行静态吸附试验。常见的吸附理论模型有Langmuir和Frundlich两种类型, Langmuir模型是根据一定的理想化假定推导的, 是纯经验公式, Langmuir吸附等温式可以表达为^[17]:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q^0 b} + \frac{C_e}{Q^0} \quad (3)$$

式(3)中: C_e 为溶液中氟离子浓度($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), q_e 为实际吸附量($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$), Q^0 为吸附剂的最大吸附量($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$), b 为与温度、吸附过程焓变有关的常数($\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$)。

Frundlich吸附等温式可表达为^[17]:

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (4)$$

式(4)中: C_e 为溶液中氟离子浓度($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), q_e 为实际吸附量($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$), k 为与温度、吸附剂比表面积等因素有关常数, n 为与温度等因素有关的常数。

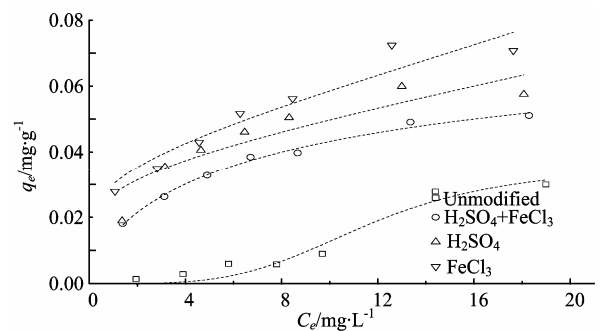


图6 天然沸石和3种改性沸石对含氟水溶液中氟的吸附等温曲线

Figure 6 Langmuir adsorption isotherm curve of aqueous solution containing fluoride of natural zeolite and three kinds of modified zeolites

硫酸、氯化铁和硫酸与氯化铁复合改性沸石对含氟水溶液中氟的吸附等温线拟合见图6, 其拟合参数见表7。

3种改性沸石对含氟水溶液中氟的吸附容量比未改性的天然沸石有明显提高, 其中以氯化铁改性的提高最多。分别用Langmuir和Frundlich方程对

试验数据进行拟合, 结果发现改性沸石吸附等温线更符合 Langmuir 方程, 说明改性沸石对氟离子的吸附为单分子层的化学吸附^[16]。 Q^0 和 b 是吸附剂性能的特征参数(见表 7), Q^0 越大, 表示吸附容量越大; b 越大, 说明吸附速率越快。与其他改性方法相比,

氯化铁改性是较为理想的改性方法。根据 Langmuir 公式得出氯化铁改性的最大吸附容量为 $0.087 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, 高于未改性沸石、硫酸和硫酸与氯化铁复合改性沸石的吸附容量。

表 7 Langmuir 和 Freundlich 模型对天然沸石和 3 种改性沸石对含氟水溶液中氟吸附实验数据的拟合参数

Table 7 The fitting parameters of Freundlich and Langmuir models of aqueous solution containing fluoride adsorption experiment data of natural zeolite and three kinds of modified zeolites

沸石种类 Zeolite type	Langmuir 等温线 Langmuir isotherm			Freundlich 等温线 Freundlich isotherm		
	$Q^0/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	$b/\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$	R^2	$K_F/[(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})(\text{L}\cdot\text{mg}^{-1})^{1/n}]$	n	R^2
H ₂ SO ₄ 改性沸石 H ₂ SO ₄ modified zeolite	0.071	0.24	0.9902	0.017	2.09	0.9241
FeCl ₃ 改性沸石 FeCl ₃ modified zeolite	0.087	0.28	0.9757	0.026	2.83	0.9213
H ₂ SO ₄ -FeCl ₃ 改性沸石 H ₂ SO ₄ -FeCl ₃ modified zeolite	0.062	0.24	0.9928	0.016	2.42	0.9853

3 改性沸石除氟机制探讨

天然沸石是由硅氧、铝氧四面体组成的含水骨架型硅铝酸盐矿物^[15], 晶体中的某些硅(IV)被铝(III)

所代替, 因此分子的构架上带有负电, 这种电荷的不平衡可通过离子力由构架中充入阳离子来补偿^[16], 由于天然沸石含有许多杂质和水分, 使孔道阻塞, 吸附性能受到限制^[13]。

表 8 天然沸石及其改性材料的 BET 比表面积及其孔结构参数

Table 8 BET specific surface areas and pore structure parameters of zeolites

沸石种类 Zeolite type	BET 比表面积/ $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ Specific surface area	孔容/ $\times 10^{-3}\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ Pore volume	孔径/nm Pore structure
天然沸石 Natural zeolite	8.083	1.641	10.219
H ₂ SO ₄ 改性沸石 H ₂ SO ₄ modified zeolite	8.907	0.680	11.619
FeCl ₃ 改性沸石 FeCl ₃ modified zeolite	6.313	2.223	11.826
H ₂ SO ₄ -FeCl ₃ 改性沸石 H ₂ SO ₄ -FeCl ₃ modified zeolite	9.317	1.768	11.927
H ₂ SO ₄ 改性沸石 H ₂ SO ₄ modified zeolite	7.134	2.171	12.444

表 9 氯化铁改性前后沸石表面元素含量的变化

Table 9 The content of different elements in surface of zeolite before and after being modified

元素 Element	含量/% Content	
	改性前	改性后
	Before modification	After modification
Si	80.3256	82.8813
Al	14.7266	12.0964
Fe	2.9332	3.2985
Ca	1.2119	0.5804
Mg	0.1412	0.1374
Mn	0.0916	0.0901
Zn	0.0284	0.0281

由表 8 可知, 沸石用氢氧化钠改性效果差, 是因为氢氧化钠改性使沸石的比表面积减小, 使孔道的有效空间减少, 导致对 F 的吸附效果降低。而沸石经硫酸改性后, 沸石的孔道得到疏通, 孔道间相

互连通的程度好转, 从而使得其比表面积变大, 除氟能力有所提高。氯化铁单独改性后, 比表面积、孔容孔径有所增大, 孔道间相互连通的程度较好, 这也是氯化铁单独改性吸附效果好, 吸附速率快的一个原因。硫酸与氯化铁复合改性效果差于氯化铁单独改性的可能原因有二: 一是由于沸石经改性后其比表面积减小, 使其物理吸附作用减少; 二是由于 SO_4^{2-} 、 Cl^- 的引入使得它们与水中的 F^- 产生竞争作用, 从而使其对 F 的吸附容量减少。

由表 9 可知, 氯化铁改性后的沸石硅铝比有所改变, 同时, Ca 的含量降低, 而 Fe 的含量增加。由此可以推测, 氯化铁改性沸石的除氟作用机理有一部分是基于化学吸附作用, F^- 通过扩散作用穿过晶体的孔道进入空穴中与 Fe^{3+} 发生络合作用, 从而大大增强了化学吸附能力, 使吸附剂的吸附量大为增加。另外, 氯化铁改性沸石还可能与 F^- 发生了复

杂的离子交换作用有关, Fe^{3+} 量的增加可能导致沸石中某些2价或1价离子的量减少,从而增加了沸石晶格间的孔隙,进而增强了改性沸石的吸附性能。

4 结论

静态试验结果表明天然沸石、硫酸改性沸石、氯化铁改性沸石及硫酸和氯化铁复合改性沸石对含氟水均有一定的除氟效果,其中氯化铁改性沸石对氟的去除效果最好,其最佳改性条件为:氯化铁浸泡浓度为10%,浸泡固液比为1:1,浸泡时间为24h。

以浓度为10%的氯化铁溶液按固液比1:1浸泡24h改性的沸石,吸附容量提高了3.61倍,处理氟离子质量浓度为 $2\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的高氟水可下降到 $1\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 以下。

氯化铁改性沸石对氟离子的吸附过程,拟二级动力学方程可以较好地拟合,符合Langmuir模型的吸附等温线,吸附为单分子层的化学吸附,吸附平衡常数为 $0.28\text{ L}\cdot\text{mg}^{-1}$,饱和吸附量达 $0.087\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

氯化铁改性沸石除氟的机理,一部分基于化学吸附作用,一部分基于复杂的离子交换作用。

参考文献:

- [1] 李华,孔令东. 改性阳离子交换树脂的制备及其除氟性能研究[J]. 中北大学学报:自然科学版, 2008, 29(4): 352-355.
- [2] Wang B B, Zheng B S, Zhai C, et al. Relationship between fluorine in drinking water and dental health of residents in some large cities in China[J]. Environment International, 2004, 30: 1067-1073.
- [3] 黄富民,赵广健. 饮用水除氟技术的研究现状及发展趋势[J]. 西南给水排水, 2002, 24(25): 4-7.
- [4] 张超杰. 含氟水治理研究进展[J]. 给水排水, 2002, 28(12): 26-29.
- [5] Fan X. Adsorption kinetics of fluoride on law cast material [J]. Water Research, 2003, 37: 4929-4937.
- [6] Mohapatra D. Use of oxide minerals to abate fluoride from water [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2004, 275: 335-399.
- [7] 朱娜,曹沁波,梁栋. 天然沸石处理高氟地下水的实验研究[J]. 环境与健康杂志, 2007, 24(6): 399-402.
- [8] 薛金凤,马彦涛,余兴林,等. 自研制粉煤灰滤料处理高氟饮用水的研究[J]. 环境科学与技术, 2008, 31(1): 103-105.
- [9] Tang Y L, Guan X H, Su T Z, et al. Fluoride adsorption onto activated alumina: modeling the effects of pH and some competing ions[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2009, 337: 33-38.
- [10] Ayoob S, Gupta A K, Bhakat P B, et al. Investigations on the kinetics and mechanisms of sorptive removal of fluoride from water using alumina cement granules[J]. Chemical Engineering Journal, 2008, 140: 6-14.
- [11] 彭继荣,李珍,刘明阳,等. 羟基磷灰石的湿法制备及其对F⁻的吸附特性研究[J]. 环境科学与技术, 2005, 28(4): 33-35.
- [12] 刘斐文,肖举强,王萍. 含氟水处理过程的吸附交换机理[J]. 离子交换与吸附, 1991(1): 15-17.
- [13] 马青兰,李水艳,程宏伟. 天然沸石活化处理研究[J]. 净水技术, 2004, 23(6): 10-12.
- [14] 郑红,戚洪彬,梁树平. 大学化学实验[M]. 北京:地质出版社, 2005.
- [15] 温东辉,唐孝炎,马倩如. 天然沸石铵吸附容量研究[J]. 环境科学研究, 2007, 20(2): 31-34.
- [16] 陈红红,黄丽玫,毋福海. 人造沸石的载铁改性及除去水中氟的性能[J]. 环境科学与技术, 2011, 34(3): 80-84.
- [17] 贺志丽,贺志霞,陈瑞琴. 改性活性炭对水溶液中氟离子的吸附性能[J]. 武汉工程大学学报, 2012, 34(1): 43-47.
- [18] Ho Y S, McKay G. Sorption of dye from aqueous solution by peat[J]. Chemical Engineering Journal, 1998, 70(2): 115-124.